

## BETUNES MODIFICADOS CON AZUFRE: ADITIVOS ESTABILIZADORES

Rosa María Masegosa<sup>1</sup>, Pedro Cañamero<sup>2</sup>, María Teresa Viñas<sup>3</sup>, Marta Sanchez-Cabezudo<sup>4</sup>, Catalina Salom<sup>5</sup>, Margarita Prolongo<sup>6</sup> y AntonioPáez<sup>7</sup>

<sup>1</sup> E.T.S.I. Aeronáutica y del Espacio. Universidad. Politécnica de Madrid (España).  
[rosamaria.masegosa@upm.es](mailto:rosamaria.masegosa@upm.es)

<sup>2</sup> E.T.S.I. Aeronáutica y del Espacio. Universidad. Politécnica de Madrid (España).  
[pedca@hotmail.com](mailto:pedca@hotmail.com)

<sup>3</sup> E.T.S.I. Aeronáutica y del Espacio. Universidad. Politécnica de Madrid (España).  
[mteresa.vinas@upm.es](mailto:mteresa.vinas@upm.es)

<sup>4</sup> E.T.S.I. Aeronáutica y del Espacio. Universidad. Politécnica de Madrid (España).  
[marta.sanchez-cabezudo.tirado@upm.es](mailto:marta.sanchez-cabezudo.tirado@upm.es)

<sup>5</sup> E.T.S.I. Aeronáutica y del Espacio. Universidad Politécnica de Madrid (España).  
[catalina.salom@upm.es](mailto:catalina.salom@upm.es)

<sup>6</sup> E.T.S.I. Aeronáutica y del Espacio. Universidad Politécnica de Madrid (España).  
[mg.prolongo@upm.es](mailto:mg.prolongo@upm.es)

<sup>7</sup> Repsol CTR 28931 Móstoles Madrid (España).  
[apaezd@repsol.com](mailto:apaezd@repsol.com)

### Resumen

El interés por la incorporación de azufre al betún viene determinado, desde los años 80, por: 1) el descenso continuo del precio del azufre con respecto al betún, que condicionaría el descenso del precio del ligante y 2) por la posible mejora de las propiedades del ligante bituminoso. Sin embargo, la preparación y puesta en servicio de betunes modificados con azufre presenta dificultades importantes. Cuando el azufre es puesto en contacto con el betún a  $T > 130^{\circ}\text{C}$ , tienen lugar reacciones de deshidrogenación produciéndose emisiones contaminantes de  $\text{H}_2\text{S}$ , o bien mediante reacciones de adicción queda anclado al betún formando polisulfuros. Ambas reacciones ocurren simultáneamente cuando las mezclas betún + azufre son mantenidas a temperaturas elevadas. Además de estos procesos reactivos existen otros tales como, la evaporación del azufre líquido, cuando la mezcla se mantiene a temperaturas superiores a la de fusión del azufre ( $T_f = 120^{\circ}\text{C}$ ), o la aparición de azufre cristalizado cuando la mezcla se mantiene a temperatura ambiente. Todos los procesos descritos provocan la inestabilidad de los betunes modificados con azufre observándose cambios en la viscosidad y en la penetración en función del tiempo de almacenaje a temperaturas elevadas, y a temperatura ambiente.

En el presente trabajo se estudia la influencia de aditivos encaminados a conseguir la estabilidad de dichos betunes modificados. Mediante medidas de viscosidad y penetración se ha comprobado que la presencia combinada de dicitlopentadieno + aminas, favorece la interacción del azufre con el betún por formación de polisulfuros. Asimismo, se ha analizado la influencia de inhibidores de radicales libres, tales como la hidroquinona, en la estabilidad. El análisis de los resultados ha permitido establecer las condiciones más óptimas de preparación y almacenaje de mezclas betún + azufre en presencia de aditivos estabilizadores.

**Palabras clave:** betunes modificados con azufre, aditivos estabilizadores, estabilidad.

### 1 Introducción

Actualmente el cumplimiento de la normativa medioambiental provoca la existencia de altos contenidos de azufre en las refinerías. Una posible salida a este excedente de azufre es proceder a su utilización como aditivo de betunes. Los betunes modificados con azufre fueron objeto de

investigación entre los años 1980 y 1990. Proyectos desarrollados en EEUU [1, 2] dejaron patente las dificultades que presentaban dichos betunes modificados, las cuales se derivan de la reactividad observada entre algunos componentes químicos del betún y el azufre añadido, cuando ambos se mezclan a temperaturas comprendidas en el intervalo de 140°C a 150°C [3-7].

El azufre sólido presenta dos formas cristalinas, la ortorrómbica estable hasta 95,5°C, y la monoclinica que funde a la temperatura de 115,5°C. Desde el punto de vista práctico de los betunes modificados con azufre, el comportamiento del azufre en estado líquido es el más interesante. El azufre líquido está formado por moléculas  $S_8$  con estructura de anillo, que son susceptibles de sufrir una descomposición parcial por aumento de la temperatura. La descomposición de las moléculas  $S_8$  da lugar a la formación de largas cadenas de átomos de azufre,  $S_x$ , con  $x$  variando entre 2 y varios cientos de átomos, que coexisten con moléculas de  $S_8$  líquido y provocan un aumento de la viscosidad del azufre, que alcanza su valor máximo alrededor de los 200°C.

El azufre líquido en contacto con el betún participa en procesos reactivos competitivos de distinta naturaleza que dependen fundamentalmente de la temperatura, del tiempo de contacto, y de la composición del betún [3-7]. Las reacciones tienen lugar principalmente con componentes de la fracción nafteno – aromática del betún, y es posible diferenciar entre los procesos reactivos de adición que ocurren principalmente en el intervalo  $120^\circ\text{C} < T < 150^\circ\text{C}$ , en los que el azufre queda anclado al betún en forma de cadenas de polisulfuro, y los procesos reactivos de deshidrogenación que tienen lugar principalmente a  $T > 150^\circ\text{C}$ , y que conducen a la producción de  $H_2S$ , provocando que solo una parte del azufre en contacto con el betún sea retenido [3]. En las mezclas betún + azufre además del azufre químicamente unido es posible encontrar azufre disuelto y azufre cristalino [8].

En un trabajo anterior [8] se investigó el comportamiento térmico de un betún modificado con diferentes contenidos de azufre. Medidas gravimétricas permitieron evaluar, en función de la temperatura, el contenido de azufre desprendido por el betún modificado en forma de  $H_2S$  y en forma de gas. El estudio por calorimetría diferencial de barrido efectuado detectó un cambio en el valor de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , de la mezcla betún + azufre respecto al valor de la  $T_g$  correspondiente al betún puro, que fue atribuido a la miscibilidad parcial del azufre con el betún. Por último también se demostró caloriméricamente la existencia de azufre cristalino en el seno del betún modificado almacenado a temperatura ambiente. En este trabajo, que es continuación del anterior, se estudiará la repercusión que tiene la presencia de azufre sobre la viscosidad y la penetración de mezclas betún + azufre, utilizando dos betunes con diferentes propiedades y por tanto con diferente composición. Se evaluarán los cambios en las propiedades de los betunes modificados provocados, por la variación de la temperatura utilizada durante los procesos de mezcla y almacenamiento de las muestras, y por la presencia de aditivos. En concreto será demostrado que la acción combinada de dicitopentadieno (DCP) + aminas, tales como la N,N,N',N' tetrametilendiamina (TMEDA), en presencia de hidroquinona (HQ), favorece la interacción del azufre con el betún por formación de polisulfuros, provocando un efecto favorable sobre la estabilidad de los betunes modificados con azufre cuando éstos son preparados y almacenados a temperaturas moderadamente altas. El análisis de resultados permitirá determinar las condiciones más favorables para la realización de las operaciones de procesado y almacenaje de los betunes modificados, así como seleccionar el betún base y las cantidades adecuadas de aditivos a utilizar para conseguir estabilizar razonablemente sus propiedades físicas.

## 2 Experimental

### 2.1 Materiales

Para la realización de este estudio se han utilizado dos betunes de diferente dureza, denominados B43 y B163, cuyas propiedades físicas determinadas a través de ensayos convencionales se aportan en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de los betunes

Betún	Penetración <sup>1</sup> (dmm)	Viscosidad <sup>2</sup> (Pa·s)	T <sup>3</sup> <sub>anillo-bola</sub> (°C)
B43	43	0,629	51,5
B163	163	0,211	40

<sup>1</sup> UNE-EN 1426; <sup>2</sup> UNE-EN 12595:2007; <sup>3</sup> UNE-EN 1427

El dicitopentadieno, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, (DCP), la hidroquinona, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,4-(OH)<sub>2</sub>, (HQ) y la N,N,N',N' tetrametilendiamina (TMEDA), NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, fueron suministrados por la empresa Sigma-Aldrich. Los betunes utilizados y el azufre de calidad comercial, fueron generosamente suministrados por Repsol.

## 2.2 Preparación de las muestras

Para la preparación de las muestras betún + azufre se pesaron 150 g de betún a los que se añadió un 5% en peso de azufre. La mezcla se realizó a T=140°C utilizando un agitador Silverson L4RT con una velocidad de agitación de 3200 rpm durante 90 minutos. Para las mezclas betún + azufre que contenían aditivos el protocolo de preparación fue algo más complejo. La adición del azufre era realizada en las mismas condiciones descritas manteniendo la agitación unos minutos hasta que el azufre desaparecía de la superficie del betún, a continuación se procedía a añadir los aditivos utilizados en este estudio.

El tiempo de preparación y la velocidad de agitación dependían del tipo de aditivos utilizados en cada caso. La Tabla 2 indica la composición de los sistemas estudiados y las condiciones de preparación utilizadas en cada uno de ellos. Una vez preparadas las muestras fueron almacenadas en un horno a elevada temperatura durante un periodo de tiempo que nunca superó las 300h.

Tabla 2. Condiciones de preparación de los diferentes sistemas analizados

Muestra	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8
Betún43	100	100	100	100	100	100	100	100*
S (rph)	5	5	5	5	5	5	10	10
DCP (rph)	-	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14
TMEDA (rph)	-	0.02	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
HQ (rph)	-	-	-	-	-	3.15	6.30	6.30
T <sub>mezcla</sub> (°C)	140	140	140	150	130	130	130	130
t <sub>mezcla</sub> (h)	1.5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	6,0	6,0
V <sub>agitación</sub> (rpm)	3200	3200	3200	3200	3200	3200	6100	7100
T <sub>almacenamiento</sub> (°C)	140	140	140	150	130	130	130	130

\*Betún 163

## 2.3 Medidas de viscosidad y penetración

Las medidas de viscosidad y de penetración se realizaron de acuerdo con la normativa, UNE-EN 12595:2007 y UNE-EN 1426, respectivamente. La viscosidad se determinó a T=135°C utilizando un viscosímetro Brookfield, modelo DV-II+Pro.

En todos los casos las determinaciones se realizaron sobre muestras extraídas a distintos intervalos de tiempo después de haber permanecido almacenadas a temperaturas comprendidas en el intervalo 130°C – 150°C.

### 3. Resultados

#### 3.1 Mezclas betún + azufre

La Figura 1 muestra los resultados de penetración y viscosidad obtenidos para la muestra L1 comparados con los obtenidos para el betún B43. Como se puede observar los valores de la penetración y de la viscosidad cambian de manera continua durante el almacenamiento a  $T=140^{\circ}\text{C}$ . A  $t=12$  días la penetración experimenta un descenso del 65% y la viscosidad un aumento del 245%, respecto a los valores determinados a  $t=0\text{h}$ . Los cambios observados no pueden ser atribuidos a un cambio en las propiedades del betún utilizado, dado que como se puede observar en la Figura 1 éste experimenta en las mismas condiciones almacenaje un cambio en ambas propiedades mucho más moderado. En la bibliografía [3-8] existen evidencias de la reactividad existente entre el azufre y el betún a temperaturas elevadas por lo que el comportamiento observado debe ser atribuido a cambios en la composición del betún como consecuencia de los procesos reactivos que tienen lugar. El azufre reacciona fundamentalmente con los componentes de la fracción aromática del betún mediante reacciones adición [7] que dan lugar a la formación de enlaces C-S-C y C-S<sub>x</sub>-C. Por otro lado reacciones de deshidrogenación provocan el desprendimiento de H<sub>2</sub>S [7], que fue detectado durante todo el tiempo que duró la preparación y el almacenaje a  $T=140^{\circ}\text{C}$ . Tanto los procesos de deshidrogenación como la evolución de los enlaces C-S<sub>x</sub>-C hacia puentes de azufre que impliquen a un menor número de átomos, suelen ir acompañados de la aparición de ciclos que contribuyen a un aumento de las fracciones más pesadas del betún lo que obviamente repercute en el aumento de la viscosidad y la disminución de la penetración observadas.

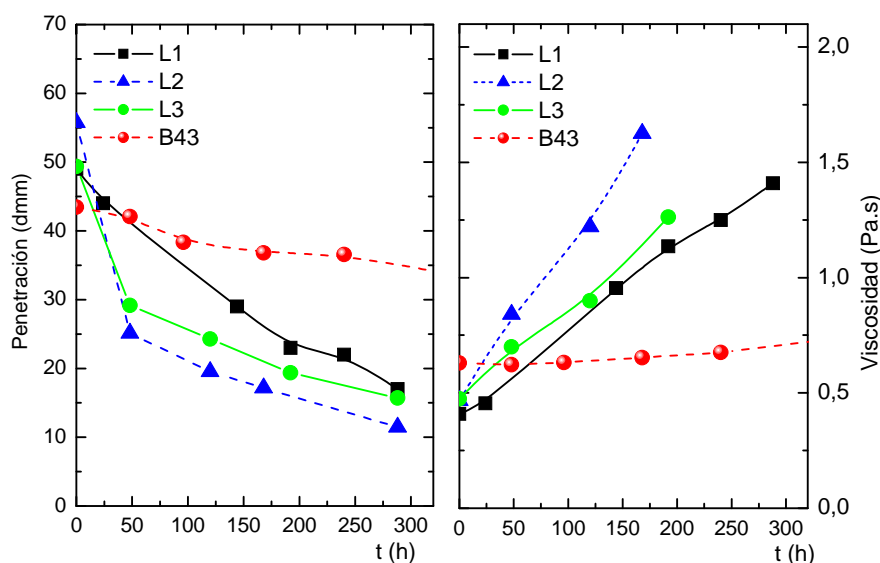


Figura 1 Variación de la viscosidad y la penetración de las muestras L1, L2 y L3 con el tiempo de almacenamiento a  $T=140^{\circ}\text{C}$

Es conocido que parte del azufre añadido al betún no reacciona y permanece en la mezcla como azufre S<sub>8</sub> [7]. Esta porción de azufre tiene también efectos indeseables en el comportamiento de la mezcla betún + azufre. En un trabajo anterior [8] se demostró gravimétricamente que una mezcla betún + azufre (5% w/w), sometida a las mismas condiciones de preparación y almacenamiento que las utilizadas en este estudio, sufría un descenso de peso equivalente al 10% del peso del azufre añadido. Dicho descenso era consecuencia del desprendimiento de H<sub>2</sub>S y también de la evaporación del azufre S<sub>8</sub> líquido. En este estudio la evaporación del azufre líquido provocó la aparición azufre sólido sobre las partes más frías del horno que contenía las muestras.

Una vez que las muestras eran extraídas del horno permanecían almacenadas a temperatura ambiente. Después de 24h se pudo observar la aparición de una fase sólida segregada sobre la superficie de las muestras y que llegaba a cubrir la superficie por completo al cabo de cinco días. Esta fase sólida proviene de la cristalización del azufre líquido que no ha participado en los procesos reactivos descritos anteriormente. Un ejemplo de este fenómeno se observa en la Figura 2.



Figura 2 Muestra L1 almacenada a temperatura ambiente durante a) 5 días, b) 24h

En la bibliografía se tienen evidencias de que la utilización de azufre como aditivo de ciertos materiales, conlleva la aparición de azufre cristalino ortorrómbico cuando dichos materiales permanecen largos periodos de tiempo a temperatura ambiente, y que el contenido de azufre cristalino segregado incrementa de manera gradual, siendo necesario al menos un mes para alcanzar un valor estable [9].

El comportamiento de la mezcla betún + azufre descrito demuestra que este tipo de sistemas presentan graves deficiencias que afectan al medio ambiente y a la seguridad laboral durante el procesamiento y su puesta en servicio. Además, la evolución temporal de sus propiedades impide asegurar la estabilidad de su comportamiento a largo plazo. Por estas razones parece oportuno proceder a utilizar sustancias aditivas que puedan conseguir paliar al menos en parte los inconvenientes descritos. Los resultados obtenidos en este sentido se describen en el apartado siguiente.

### 3.2 Mezclas betún-azufre: Influencia de los aditivos modificadores

En la literatura se han propuesto diferentes sustancias encaminadas a transformar el azufre para su utilización como un aditivo eficaz en distintas aplicaciones de ingeniería. En general las sustancias propuestas, entre las que se encuentran diversas olefinas [10], tienen como objetivo la transformación del azufre en polisulfuros. Dichos polisulfuros actúan retardando o anulando la aparición de azufre cristalino en su forma ortorrómbica y consecuentemente evitando los efectos indeseables que tal circunstancia provoca. De entre todas las olefinas que han sido probadas una de las más eficaces es el dicitlopentadieno (DCP). Las investigaciones realizadas [9] demuestran que la reacción del azufre con un 25% en peso DCP a  $T=140^{\circ}\text{C}$  da lugar polisulfuros que forman una disolución sólida con el azufre no reaccionado, en la cual la forma ortorrómbica no puede cristalizar. Asimismo se comprobó que la presencia de N,N,N',N'-tetrametilendiamina (TMEDA) en el medio de reacción provocaba la disminución de la masa molecular media de los polisulfuros obtenidos, evitando la aparición de fracciones insolubles en el medio de reacción [10]. Por otro lado, el trabajo de Currell et al. [9] demuestra que en las condiciones de reacción mencionadas solo se detectó la presencia de trazas de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Utilizando estos antecedentes ha parecido interesante probar la influencia que tiene la presencia de DCP y TMEDA sobre el comportamiento de las mezclas betún + azufre. La composición de las mezclas y el procedimiento utilizado para su preparación se citan en la Tabla 2. Como se puede observar las muestras L2 y L3 se diferencian exclusivamente en el contenido de TMEDA, que es más elevado en el caso de la muestra L3. Los resultados de viscosidad y penetración obtenidos para estas muestras comparados con los obtenidos para la muestra L1 aparecen representados en la Figura 1. La observación de la Figura 1 demuestra que la presencia DCP + TMEDA provoca un aumento en los valores de la viscosidad y un descenso en la penetración, incluso más acusados que los observados en la muestra L1. Estos cambios pueden ser justificados en base a la formación de polisulfuros en el seno de la mezcla betún + azufre. Los cambios en la penetración son más notables durante las primeras 48 horas de almacenamiento, a partir de ahí la variación es menos acusada probablemente debido a la ralentización de los procesos cinéticos responsables del comportamiento observado. Además, la muestra L3 presenta un comportamiento que se aproxima más al de la muestra L1, dado que un mayor contenido de TMEDA contribuye a la formación de polisulfuros de menor peso molecular.

La adición de DCP y TMEDA no consigue la estabilización temporal de los valores de la viscosidad y penetración de las mezclas betún + azufre sin embargo tiene efectos positivos que inciden durante el proceso de preparación y almacenamiento de las muestras. Es de destacar que en las dos horas en las se realiza el proceso de mezcla a  $T=140^{\circ}\text{C}$  no se detecta olor a  $\text{H}_2\text{S}$ , y durante el almacenamiento a  $T=140^{\circ}\text{C}$  no se observa la aparición del depósito de azufre cristalino en ninguna de las paredes del horno, lo que implica que el azufre líquido tiene menos tendencia a la evaporación. Por otro lado las muestras mantenidas a temperatura ambiente no muestran la segregación de ninguna fase sólida superficial en la primera semana de observación. No obstante se sigue detectando, aunque en menor medida, olor a  $\text{H}_2\text{S}$  al abrir la puerta del horno para la extracción de las muestras almacenadas en el interior. Estas observaciones están de acuerdo con que la presencia de DCP+TMEDA bloquea los efectos secundarios derivados de la presencia de azufre líquido  $\text{S}_8$  en el betún, aunque es insuficiente a la hora de regular convenientemente los procesos reactivos que implican la producción de sulfuro de hidrógeno durante el almacenamiento de las muestras a elevada temperatura y el cambio continuo de propiedades observado en las muestras almacenadas en estufa.

Una posible solución para intentar controlar la influencia de la reactividad en el comportamiento a largo plazo de las muestras ensayadas es recurrir a un cambio en las temperaturas de mezcla y de almacenaje. Por esta razón se prepararon las muestras L4 y L5 preparadas y almacenadas a  $T=150^{\circ}\text{C}$  (muestra L4) y a  $T=130^{\circ}\text{C}$  (muestra L3). Los resultados se muestran en la Figura 3.

La primera conclusión que puede ser extraída de los resultados mostrados en la Figura 3 es que el cambio en las temperaturas correspondientes a los procesos de mezcla y almacenamiento de las muestras tiene una clara influencia en la variación de sus propiedades. Un aumento de la temperatura durante los periodos de preparación y de almacenamiento provoca cambios en la viscosidad y la penetración en función del tiempo (muestra L4) mucho más acusados que los observados a  $T=140^{\circ}\text{C}$ , por el contrario la disminución de la temperatura a  $T=130^{\circ}\text{C}$  causa el comportamiento contrario (muestra L5). Este hecho es compatible con que el cambio de propiedades observado está relacionado con la existencia de reactividad entre los distintos componentes de las mezclas. Un aumento de la temperatura provoca la activación de los procesos cinéticos existentes en el seno de la mezcla mientras que la disminución de la temperatura contribuye a la ralentización de los mismos, como cabría esperar. Es de destacar además que los valores de viscosidad y de penetración correspondientes a la muestra L5 se sitúan más próximos a los correspondientes al betún puro, lo que hace que dicha muestra se manipule con mayor facilidad que las muestras L3 y L4 preparadas y almacenadas a mayor temperatura. Esta situación, unida al hecho de que las reacciones de deshidrogenación entre el azufre y el betún responsables de la producción de  $\text{H}_2\text{S}$  se ven más favorecidas al aumentar de

la temperatura (3), determinó que los ensayos sucesivos fueran realizados utilizando  $T=130^{\circ}\text{C}$  como temperatura de preparación y almacenamiento de las muestras.

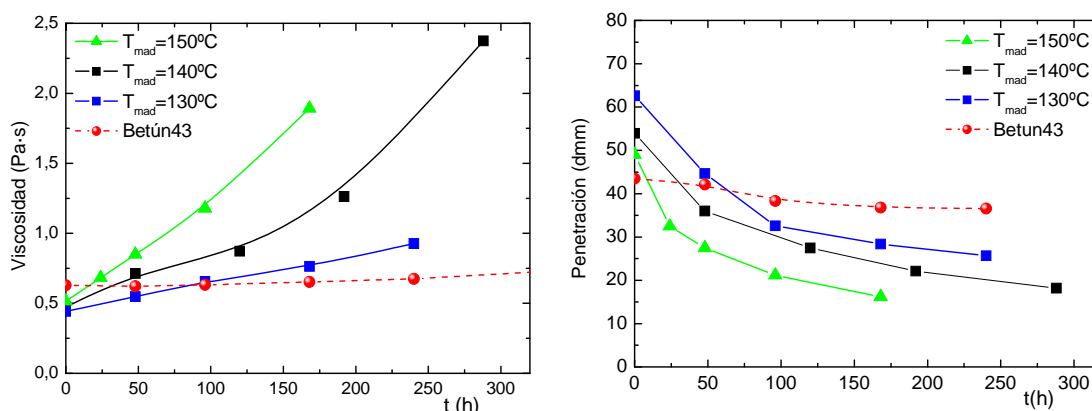


Figura 3 Variación de la viscosidad y de la penetración en función del tiempo de almacenamiento para las muestras L3, L4 y L5 preparadas y almacenadas a  $T=140^{\circ}\text{C}$ ,  $T=150^{\circ}\text{C}$  y  $T=130^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

Como ha sido comentado anteriormente la reactividad del azufre con los componentes del betún implica la existencia de procesos de adición responsables de la formación de enlaces carbono-azufre en los productos de reacción, y la presencia de procesos de deshidrogenación responsables de la producción de  $\text{H}_2\text{S}$ . Cualquiera de los dos procesos reactivos citados se inician a partir de radicales libres [7] producidos por la ruptura del anillo  $\text{S}_8$  ( $\text{S}_8 \rightarrow 4 \cdot \text{SS} \cdot$ ). Por tanto la posibilidad de bloqueo de los radicales libres  $\cdot \text{SS} \cdot$  implicará un freno al desarrollo de reacciones indeseadas en el seno de las mezclas.

Por esta razón se decidió añadir como tercer modificador un inhibidor de radicales libres como la hidroquinona (HQ). Las muestras conteniendo HQ se han denominado L6 y L7. Como se observa en la Tabla 2 la muestra L7 contiene el doble de azufre que la muestra L6 y ambas contienen una cantidad de HQ equivalente a un 63% en peso respecto al azufre. Es de destacar que ambas muestras se diferencian también en las condiciones utilizadas en el proceso de mezcla. La muestra L6 sigue el mismo protocolo de mezcla que la muestra L5, mientras que la muestra L7 fue preparada manteniendo un tiempo de mezcla y una velocidad de agitación considerablemente superiores a los de la muestra L5. El cambio de protocolo fue motivado por la dificultad encontrada para dispersar adecuadamente la HQ. La temperatura de fusión de la HQ es  $170^{\circ}\text{C}$ , por lo que a  $T=130^{\circ}\text{C}$  se mantiene sólida, y como consecuencia la muestra L6, después de concluir el proceso de mezclado, presenta cierta heterogeneidad indicativa de una mala dispersión de la HQ sólida. Esta situación es corregida utilizando el protocolo de mezcla de la muestra L7 en el que un aumento de la velocidad de agitación y del tiempo de mezclado consigue una dispersión de la HQ sólida más homogénea. Conviene hacer notar que no es conveniente recurrir a aumentar la temperatura durante el proceso de mezclado para favorecer la dispersión de la HQ, dado que por un lado se favorecerían los procesos reactivos que se tratan de evitar, y por otro lado, se provocaría la sublimación de parte de la HQ añadida, reduciendo por tanto su eficacia.

Los resultados de viscosidad y penetración obtenidos para las muestras con HQ comparados con los de la muestra L5 se aportan en la Figura 4. Es posible observar diferencias significativas entre las dos muestras que contienen HQ. La variación de la viscosidad y de la penetración con el tiempo de almacenamiento de la muestra L6 es similar a la de la muestra L5 aunque los valores de penetración cambian de manera menos acusada. También conviene destacar que la presencia de HQ evita la existencia de olor a  $\text{H}_2\text{S}$  durante todo el periodo en el que la muestra ha sido almacenada a  $T=130^{\circ}\text{C}$ . La muestra L7 con el



doble contenido de azufre y por tanto de HQ exhibe por primera vez una constancia notable en los valores de la penetración durante todo el periodo de almacenamiento a  $T=130^{\circ}\text{C}$ . Además, los valores de la viscosidad se mantienen razonablemente estables para  $t < 168\text{h}$  (7 días). Los resultados favorables obtenidos para la muestra L7 comparativamente a los obtenidos para la muestra L6 son, casi con seguridad, consecuencia de la mejor dispersión de la HQ durante el proceso de mezclado.

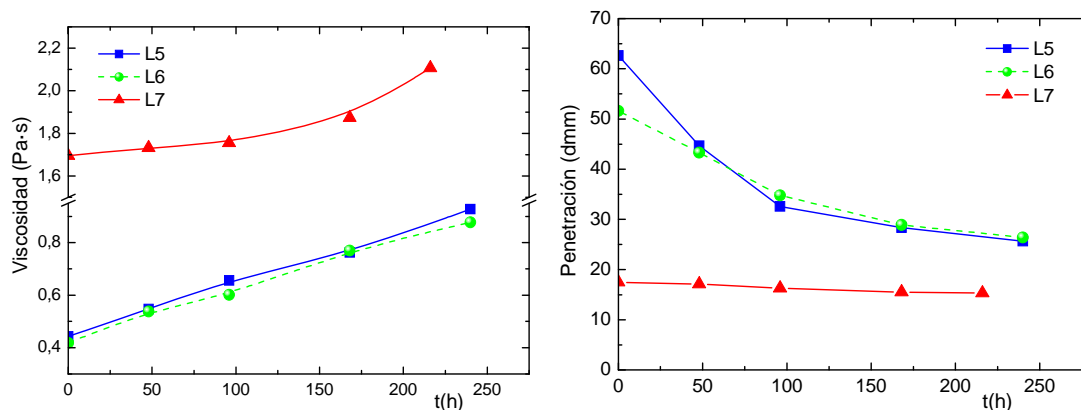


Figura 4 Variación de la viscosidad y de la penetración en función del tiempo de almacenamiento A  $T=130^{\circ}\text{C}$  para las muestras L6 y L7 (con HQ) comparada con la de la muestra L5 (sin HQ)

El comportamiento observado para la muestra L7 parece indicar la influencia positiva de la HQ en el control de los procesos reactivos que tienen lugar entre el azufre y el betún a temperaturas elevadas. En cuanto a la producción de  $\text{H}_2\text{S}$  es de reseñar que a pesar de que la muestra L7 contiene un 10% en peso de azufre, no se detecta olor durante las 4 h que dura la preparación de la mezcla, aunque si se aprecia ligeramente al abrir el horno que contiene las muestras almacenadas a  $T=130^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3 Mezclas betún-azufre: Influencia de la composición del betún

Las transformaciones que han tenido lugar en la muestra L7 debidas a la presencia del azufre y a la de los distintos aditivos añadidos, provocan que los valores de la penetración y de la viscosidad sean significativamente distintos a los correspondientes al betún B43 que sirve de base a este sistema. Así la viscosidad experimenta un aumento promedio del 175% y la penetración un descenso promedio del 65% respecto a los valores correspondientes al betún puro. Este comportamiento en principio es el esperado dado que el sistema contiene polisulfuros provenientes de la reacción del azufre no reactivo con el DCP en presencia de TMEDA, y además el azufre reactivo con el betún provoca la transformación de las fracciones más ligeras del betún, tales como los aromáticos, en fracciones más pesadas, tales como las resinas y los asfaltenos [3,4]. Los valores de viscosidad obtenidos dificultarían la puesta en servicio de esta mezcla por lo que pareció oportuno probar la misma composición de azufre y modificadores utilizada en la muestra L7 con un betún más ligero y blando denominado B150 (ver Tabla 1). Esta formulación ha sido denominada L8 y su composición y protocolo de preparación se citan en la Tabla 2. Según se puede apreciar en dicha tabla para conseguir la homogeneización de la mezcla fue necesario utilizar una velocidad de agitación algo superior a la correspondiente a la muestra L7, el resto de los parámetros permanecen sin variación. Los resultados de viscosidad y penetración en función del tiempo de almacenamiento a  $T=130^{\circ}\text{C}$  se aportan en la Figura 5.

Como es posible observar la muestra L8 se comporta cualitativamente de forma similar a la muestra L7, es decir, la muestra es considerablemente más dura que el betún puro y a la vez más viscosa. El cambio de composición del betún B143 con un contenido de fracciones



ligeras (saturados y aromáticos) superior al del betún B43 puede provocar un aumento de la reactividad hacia el azufre lo que justificaría que los valores de viscosidad y penetración permanezcan menos estables a lo largo del periodo de almacenamiento a  $T=130^{\circ}\text{C}$  que los correspondientes a la muestra L7. A cambio, sin embargo, es posible apreciar que los valores promedios de la viscosidad y de la penetración en el intervalo de tiempo observado son más adecuados para la manipulación y procesado de las muestras.

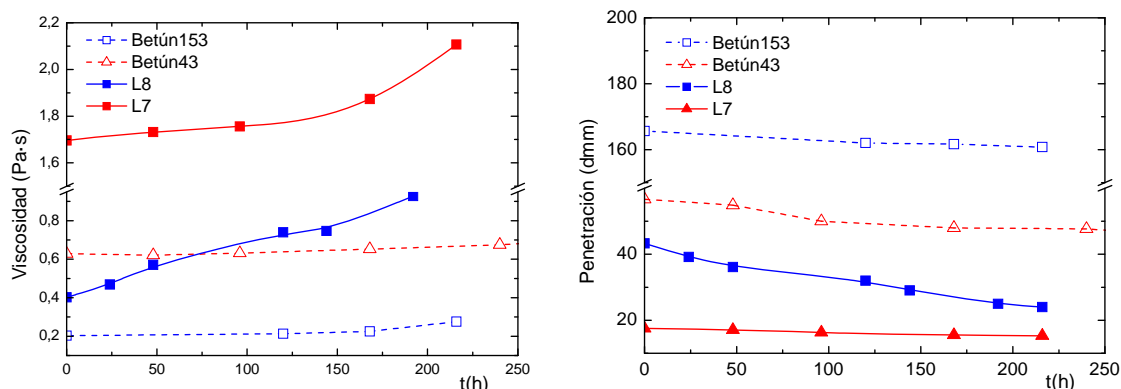


Figura 5 Variación de la viscosidad y la penetración en función del tiempo de almacenamiento a  $T=130^{\circ}\text{C}$  para las muestras L7 y L8 comparadas con los betunes base B43 y B163 utilizados en su preparación.

#### 4 Conclusiones

La variación de los valores de viscosidad y penetración de una mezcla betún + azufre (5% en peso) demuestra la existencia de reactividad en el sistema, cuando éste se mantiene a la temperatura de  $140^{\circ}\text{C}$ . Los procesos reactivos que tienen lugar provocan, además, el desprendimiento de  $\text{H}_2\text{S}$  durante el proceso de preparación y almacenamiento. La presencia de una fracción de azufre líquido no reactivo disperso en la mezcla a  $T=140^{\circ}\text{C}$  provoca la aparición de un depósito de azufre sólido en las partes frías del horno y la segregación de azufre cristalino ortorrómbico cuando la muestra es almacenada a temperatura ambiente.

La utilización de modificadores olefínicos, como el dicitopentadieno, y de diaminas, como N,N,N',N' tetrametilendiamina, provoca la anulación de los efectos nocivos derivados de la presencia de azufre líquido no reactivo, pero no contrarresta los efectos derivados de la reactividad entre el azufre y el betún.

El efecto combinado de una disminución de la temperatura de mezcla y almacenamiento a  $T=130^{\circ}\text{C}$  y la presencia de inhibidores de radicales libres, tales como la hidroquinona, junto con la acción del dicitopentadieno y la N,N,N',N' tetrametilendiamina, hace posible aumentar el contenido de azufre en la mezcla al 10% en peso, a la vez que controla la variación de la viscosidad y la penetración, y la producción de  $\text{H}_2\text{S}$  a lo largo del proceso de preparación y almacenaje de las muestras a temperatura elevada.

Se ha demostrado la influencia del cambio de composición del betún utilizado en la preparación de las mezclas. Los betunes más blandos con un mayor contenido de fracciones ligeras muestran una mayor reactividad con el azufre pero dan lugar a mezclas betún + azufre con valores promedio de penetración y viscosidad más adecuados para el procesado y la manipulación.

#### 5 Bibliografía

- [1] FHWA-IP-80 "State of the art guideline manual for design, quality, control, and contraction of sea pavements". U.S. Department of Transportation (FHWA), Washington D.C., 1980.
- [2] FHWA-RD 90-110 "Performance evaluation of sulphur-extended asphalt pavements". Laboratory evaluation, Publication No, U.S. Department of Transportation (FHWA), Washington, D.C. 1990.

- [3] Petrossi U., Bocca P.L., Pacor, P. "Reactions and technological properties of sulphur-treated asphalt", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, Vol.11 (2), pp.214-219. 1972.
- [4] Bocca P.L., Petrossi U., Picini V. "Heavy hydrocarbons and sulphur: reactions and reaction products", *La Chimica e L'industria*, Vol.55 (5), pp. 425-431. 1973.
- [5] De Filippis P., Giavarini C., Santarelli M.L. "Sulphur-extended asphalt: reaction kinetics of  $H_2S$  evolution", *Fuel*, Vol.77(5), pp.463. 1998.
- [6] Al-Dobouni A. Shahab Y.A. Tawfiq K.S., "Modification of asphalt by chemical treatment with sulphur", *Fuel Science and technology Int.*, Vol. 12(3), pp. 443-469. 1994.
- [7] Gawel I. "Sulphur –modified asphalt", *Asphaltenes and Asphalt 2. Developments in Petroleum Science (Chapter 19)*, pp:533-535, edited by Yen T.F. and Chilingarian G.V., Elsevier Science 2000.
- [8] Cañamero P., Sánchez –Cabezudo M., Viñas T., Salom C., Prolongo M.G., Páez A., Ayala M., Masegosa R.M. "Thermal behaviour of bitumen modified by sulphur addition", 5<sup>th</sup> Euroasphalt and Eurobitume Congress. Estambul. 2012.
- [9] Blight L., Currel B.R., Nash B.J., Scott R.A.M., Stillo C. "Preparation and properties of modified sulfur systems", *New Uses of Sulfur (Chapter 1)*, pp.13-30, edited by West J.R. Editor. ACS publications. 1975.
- [10] Currel B.R., Williams A.J., Mooney A.J., Nash B.J. "Plasticization of sulfur", in *New Uses of Sulfur (Chapter 1)*, pp.1-17, edited by West J.R. Editor. ACS Publications. 1975.